

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-290833

(43)Date of publication of application : 05.11.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/04

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 04-090534

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 10.04.1992

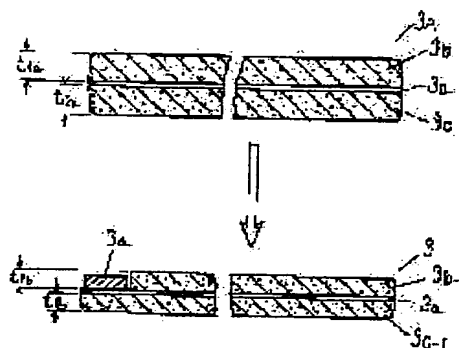
(72)Inventor : ITO ZENICHIRO  
OZAKI YOSHIYUKI  
MORITA TERUYOSHI  
YAMAURA JUNICHI

## (54) MANUFACTURE OF NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY AND ITS NEGATIVE ELECTRODE PLATE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the manufacture of a negative electrode plate capable of obtaining a nonaqueous secondary battery, having large capacity and an excellent high-ratio charge/discharge characteristic, and the nonaqueous secondary battery using this negative electrode plate.

CONSTITUTION: Carbonaceous mesophase particle bodies, produced and separation-extracted by heat-melting treatment of pitch, etc., are carbonated as a precursor, next, paste, obtained by adding binding agents, etc., to graphite particle bodies in which heat-treating process for graphitization at 2500° C-2900° C is applied, to be kneaded and prepared, is applied to a collecting body 3a to form negative electrode agent layers 3b and 3c. Then the negative electrode agent layers 3b and 3c are pressurized to be turned into a sheetlike state, in which the hole ratio of the negative electrode agent layer is 25-40%, manufacturing a negative electrode plate for a nonaqueous secondary battery.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number]	3191394
[Date of registration]	25.05.2001
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-290833

(43) 公開日 平成5年(1993)11月5日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H O 1 M 4/04  
4/02  
4/58

A  
D

審査請求 未請求 請求項の数7

(全10頁)

(21) 出願番号 特願平4-90534

(22) 出願日 平成4年(1992)4月10日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 伊藤 善一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 尾崎 義幸

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 守田 彰克

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水二次電池とその負極板の製造法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 高容量で、高率充・放電特性の優れた非水二次電池を得ることができる負極板の製造法とこの負極板を用いた非水二次電池の提供。

【構成】 ピッチ類の熱熔融処理により、生成、分離抽出した炭素質メソフェーズ粒体を前駆体としてこれを炭素化し、次いで2500℃～2900℃での黒鉛化の、熱処理工程を経た黒鉛質粒体に、結着剤等を加え、練合して調整したペーストを集電体3a上に塗着して負極剤層3b、3cを形成し、次いで、前記負極剤層3b、3cを加圧し、負極剤層の空孔率が25%～40%のシート状とする非水二次電池用負極板の製造法。

3---加圧後の負極板(断面)

3a---塗着・乾燥後の負極板(断面)

3a---集電体(金属箔)

3b---塗着・乾燥後の負極剤層

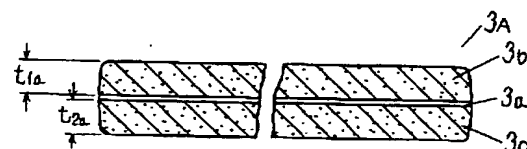
3b-1---加圧後の負極剤層

3c---塗着・乾燥後の負極剤層(反対面)

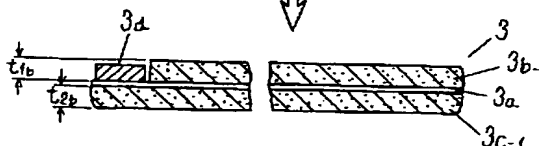
3c-1---加圧後の負極剤層(反対面)

3d---負極リッド板

(A)



(B)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】黒鉛質粒体を主とする負極剤とこれを支持する集電体からなるシート状の負極板の製造法であつて、

黒鉛質粒体は、ピッチ類の熱熔融処理により、生成、分離抽出した炭素質メソフェーズ粒体を前駆体としてこれを炭素化し、次いで2500℃～2900℃で黒鉛化の、熱処理工程を経たものであり、

前記黒鉛質粒体に結着剤等を加え、練合して調整したペーストを集電体3a上に塗着して、負極剤層3b、3cを形成し、

次いで、前記負極剤層3b、3cを加圧し、負極剤層の空孔率が25%～40%のシート状とする非水二次電池用負極板の製造法。

【請求項2】黒鉛質粒体の平均粒径を3μm～25μm未満とした、請求項1記載の非水二次電池用負極板の製造法。

【請求項3】リチウム含有金属酸化物を主な正極活物質として用いたシート状の正極板と、黒鉛質粒体を主な負極剤として用いたシート状の負極板と、セパレータと、非水電解液からなる非水二次電池であつて、

上記負極板は、黒鉛質粒体に結着剤等を加えた負極剤を、薄い集電体の面上に負極剤層としてシート状に形成したものであり、

前記黒鉛質粒体は、

熱熔融したピッチ類から分離抽出した炭素質メソフェーズ粒体を黒鉛化処理したものであり、

a) その黒鉛構造の、X線回折における格子面間隔(d002)が、3.365Å～3.390Åで、C軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が200Å～650Å、  
b) アルゴンレーザ・ラマン分光における1580cm<sup>-1</sup>のピーク強度に対する1360cm<sup>-1</sup>のピーク強度の比が0.20～0.40未満の範囲にあることを特徴とする非水二次電池。

【請求項4】正・負極板を長方形とし、セパレータを介して渦巻状に巻回した極板群を収納した円筒形電池である請求項3記載の非水二次電池。

【請求項5】複数枚の正・負極板を、セパレータを介して交互に積重した極板群を収納した角形電池である請求項3記載の非水二次電池。

【請求項6】黒鉛質粒体の平均粒径が3μm～25μm未満である、請求項3記載の非水二次電池。

【請求項7】正・負極板の厚みを、350μm未満とした、請求項3記載の非水二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高電圧、高エネルギー密度を目的とする非水二次電池、とくにリチウム二次電池と、その負極板の製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】各種コードレス機器、殊に半導体素子を用いたポータブル電子機器では、半導体素子動作電圧の低電圧化の進展と共に、機器の小型軽量化を図るために、その電源として、高電圧、高エネルギー密度の二次電池が望まれている。この要望に応える電池系として、リチウム等のアルカリ金属を負極活物質とする非水二次電池は、軽量で高エネルギー密度を有する利点から、期待度が大きく、リチウム二次電池を中心に開発検討が行われてきた。このリチウム二次電池の正極としては、例えば、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>などの酸化物、あるいはTiS<sub>2</sub>などの硫化物、あるいは炭素繊維などの炭素材、また特公昭63-59507号等に示されたLiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>等のリチウムと遷移金属を主体とするリチウム含有金属酸化物が見い出されており、これらを用いた負極と、組み合わせることにより3～4V級の高電圧を有する非水二次電池を実現することが可能になってきた。

【0003】しかしながら、負極に箔状等の金属リチウムを用いると、電池の理論的エネルギー密度は高くなるが、充放電時の負極の劣化率が大きく、サイクル寿命が短くなるとともに高率充放電ができなくなり、さらにリチウムのデンドライトが発生することなどにより電池使用中の発火や破裂などの危険性があり、安全性にも問題があった。また、アルミニウム、ビスマスなどの金属とリチウムとの合金を負極に用いる案が検討されているが、電池の放電電圧が低下したり、サイクル寿命特性も不十分であるという問題があった。

【0004】これらの問題に対する解決策として、正極活物質にLiCoO<sub>2</sub>等のリチウム含有金属酸化物を用いるとともに負極に特開昭63-121260号公報や特開平1-204361号公報に見られるように石油コークス、ピッチコークスの粉末または気相成長法により作製した炭素材を用いたり、あるいは米国特許第4423125号明細書、特開昭57-208079号公報、特開昭63-102166号公報に見られるように黒鉛粉末や特定物性の炭素粉末の成形体を用いて、これらの負極用黒鉛あるいは炭素材にリチウムをインターカレート、デインターカレートさせる方法が提案されている。

【0005】また、負極用炭素材としては、上記のもの以外に各種の炭化水素あるいは高分子材料を炭素化して粉碎したもの、または適度な乱層構造を有して結晶性のあまり高くない炭素繊維である擬黒鉛材料を用いて、これらにリチウムをインターカレート、デインターカレートするものが提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】リチウムを用いた非水二次電池には、高率放電特性、サイクル寿命特性に優れ、単位重量および単位容積あたりのエネルギー密度が大きく、かつ、放電電圧が3V以上、好ましくは3.5V～4Vもしくはそれ以上であることが望まれる。しか

し、非水二次電池は、アルカリ蓄電池等の水溶液系二次電池と比べて、反応性が低く、内部抵抗も大きくなるという課題があり、その解決策として正・負極板を薄形・大面積（長尺）とし、かつ活物質の利用率を大きくする等の対策が必要であった。

【0007】そして、前記のような擬黒鉛材料のいくつかについて、その負極特性を検討したところ、優れたサイクル可逆性を示すものの、その容量は炭素材料の単位重量当たり100～188mAh/gであり、また充放電における炭素極の電位の傾斜が大、あるいは比較的貴であった。そのため、高電圧を有する $\text{LiCoO}_2$ などの正極と組み合わせた場合でも、電池電圧は比較的低くなったり、容量も大きなものが得られないことがわかった。

【0008】一般に、化学的に黒鉛層間にインターカレートされ得るリチウムの量は、炭素6原子に対しリチウム1原子が挿入された黒鉛層間化合物、 $\text{C}_6\text{Li}$ （第1ステージと呼ばれている）が上限であると報告されている。この場合の容量は理論的に炭素材料の単位重量当たり372mAh/gとなるが、前記の擬黒鉛材料を用いた場合、これよりかなり低い容量を示していることになる。これは、黒鉛の層状構造が未発達（低結晶性）であるためにインターカレートされ得るリチウム量が少ないためであると考えられる。

【0009】そして、前記の擬黒鉛材料の改良策として、ピッチ系の炭素繊維を2500℃以上2900℃で黒鉛化処理したもの（例えば特開平2-82466号公報など）、さらには本発明者らが検討してみた熔融ピッチから紡糸したメソフェーズ炭素繊維を、前記のように黒鉛化処理したものは、200～300mAh/g程度（初期サイクル）を得る可能性を示したが、そのままでは、薄形、大面積の負極板を作製した場合、高密度のシート状にすることはできず、炭素繊維を粉砕しても、粉体のかさ（嵩）が、大きく、シート状にしたときの容積エネルギー密度は低くなってしまいう課題があった。

【0010】また、高結晶性の黒鉛材料を負極として用いた場合、充電時に黒鉛電極表面で電解液の分解によるガス発生が起り、リチウムのインターカレーション反応は低下すると誌「表面」Vol. 21, No. 1, PP. 2～13. (1983)、特開平2-82466号公報に報告されている。

【0011】一方、比較的高結晶性を有するコークスの高温焼成体などは、ガス発生は伴うものの比較的高容量（200～250mAh/g）であることが見い出されている。しかしながらリチウムのインターカレート、デインターカレート反応で黒鉛のC軸方向の膨脹および収縮がくり返され、かつ高容量であるためその変化量も大きく、一般的にこのような高結晶性黒鉛化材料では負極の膨潤によりサイクル特性が好ましくない結果となつて

いた。

【0012】したがってサイクル特性からは低結晶性黒鉛が好ましく、容量特性からは高結晶性黒鉛が好ましいということがわかった。

【0013】本発明は、このような課題を解決するもので、高容量で、サイクル特性に優れ、かつ負極としての電位が比較的卑で電圧平坦性のある黒鉛質粒体を用いた薄型シート状負極板の製造法と、それを用いた高電圧、高容量を有し、サイクル特性に優れた非水二次電池を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】これらの課題を解決するために本発明の黒鉛質粒体は、ピッチ類を熱熔融させ350～500℃の範囲の所定温度で維持したときに生成する炭素質メソフェーズ粒体を前駆体とし、非酸化雰囲気中で加熱して炭素化し、次いで、2500℃～2900℃で黒鉛化する熱処理を行って作製したものであり、その黒鉛構造の物性として、X線回折における格子面間隔（d002）が3.365Å～3.390Åで、C軸方向の結晶子の大きさ（Lc）が200Å～650Åであり、アルゴンレーザ・ラマン分光における1580 $\text{cm}^{-1}$ のピーク強度に対する1360 $\text{cm}^{-1}$ のピーク強度の比が0.20～0.40未満であり、その平均粒径が好ましくは、1μm～25μm未満、さらに好ましくは3～20μmとしたものである。このようにして得た黒鉛質粒体は、光学的に異方性で、単一の相からなるラメラ構造をもったものである。そして、この黒鉛質粒体に、非水電解液と電池反応に耐える所定の結着剤と必要に応じて、他の炭素粉末などの導電材等を加えて練合して負極剤ペーストとする。次いで、銅、ニッケル等の箔状の集電体上にロール塗着機などによって前記負極剤ペーストを塗着し、乾燥して集電体上に負極剤層を形成した後、負極剤層の面上をプレス機によって加圧して、負極剤層の空孔率を25%～40%となるように調整してシート状の負極板を作製する。ついで、このようにして製作した黒鉛質粒体を用いた所定厚さの長方形で薄形シート状の負極板と、 $\text{LiCoO}_2$ などのリチウム含有金属酸化物の粒体（粉末）を主な正極活物質とし、導電材、結着剤等を加えて集電体上に塗着して形成した長方形で薄形シート状の正極板とを、微孔質フィルム状のセパレータを介して、渦巻状に巻回して極板群とし、これに所定の非水電解液を所定量含浸させたものを円筒形の電池ケースに収納、密封して円筒形の非水二次電池とするものである。

【0015】または、前記薄形シート状の正・負極板を短冊状にしたものを、前記セパレータを介して交互に積重した極板群を角形ケースに収納、密封して角形の非水二次電池とするものである。

【0016】

【作用】本発明の方法により作製した黒鉛質粒体を用い

負極板を製作することにより、電圧平坦性に優れ、高容量密度で良好なサイクル可逆性を有する薄形シート状の負極板を得ることができる。

【0017】また、本発明の製造法により得られた負極板と、リチウム含有金属酸化物を主な正極活物質とした薄形シート状正極板との組み合わせにより、4V級の高電圧、高容量を有し、高率充・放電特性、サイクル特性に優れた非水二次電池を提供することができる。

【0018】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0019】1. 負極板の製造法

各種のピッチ類、例えば、石炭コークス生産時等に副生するタールピッチ、あるいは石油ピッチを、溶融槽に入れて、約350～480℃に加熱溶融すると、溶融した液相ピッチ中に約1μm以下の光学的異方性の小球体

(炭素質の液相-固相の中間相-メソフェーズ小球体と呼ばれる)が生成する(液相炭素化過程)。これを上記温度範囲の一定温度、好ましくは400℃前後で30分～2時間加熱すると、前記小球体が次々と生成し、2個以上が合体し、しだいに大きな粒子に成長してくる(誌「機能材料」1988、9月号、P. 39～P. 45、「弾性黒鉛体の開発」)。この粒子の大きさが、所定粒径に達したら、溶融槽から取り出して分離、抽出する。この方法は、前記の生成粒子はキノリン等の芳香族系溶剤に不溶であることを利用して、ピッチをキノリンで溶解し脱液分離する。もしくは生成粒子を含む溶融ピッチを遠心分離するなどにより分離、抽出することができる。

【0020】このようにして得られた炭素質の粒子(以下、炭素質メソフェーズ粒体と呼ぶ)を前駆体として炭素化熱処理を行なう。これは、窒素ガス雰囲気などの非酸化雰囲気加熱炉(電気炉など)に入れて、100℃/h以下の昇温速度で、炭素質メソフェーズ粒体に含まれる炭化水素化合物その他の有機化合物を熱分解させて炭素質のみを残して炭素化を十分に進行させるように、時間をかけて加熱することにより行う。900℃～1200℃(通常1000℃)に達したら、1h～10h維持した後、徐冷却して、炭素化工程を経た炭素質メソフェーズ粒体を取り出す。

【0021】ついで、炭素化工程を経た前記粒体に黒鉛化熱処理を行なう。アチエン炉などの名称で知られる黒鉛化炉あるいは窒素ガスなどの非酸化雰囲気とした高周波誘導加熱炉などに、黒鉛ルツボ等の非反応耐熱容器に収納して装填し、昇温加熱して黒鉛化処理を行なう。昇温速度は、100℃/h以下、24～50h程度で黒鉛化温度に到達させる。黒鉛化温度付近で1h以上、好ましくは5～15h程度維持した後、徐冷却して多面球状、楕円球状、ひょうたん状など角の無い形態の黒鉛質粒体を作製する。ここで、前記黒鉛化温度は、2500

℃～2900℃の所定の温度とする。この黒鉛化温度は、得られた黒鉛質粒体の黒鉛化度を示す後述の物性と相関する。本発明で用いる黒鉛質粒体の前駆体の炭素質メソフェーズ粒体は、2000℃を超えると、黒鉛化が顕著に進行する。2500℃で、本発明の必要な物性に達し、2500～2700℃の間はゆるやかに黒鉛化が進み、2700～2850℃ではほぼ安定する。2900℃を超えると、粒子にクラックを生じたり、電解液との反応性が増加して、ガス発生が生じやすくなるなどの理由で、本発明の目的から外れるので、上限は2900℃とし、充・放電特性から見れば2700℃～2850℃とするのが好ましい。2500℃未満では、放電特性が不十分となるので望ましくない。この黒鉛質粒体の粒度範囲は、本発明の電池の薄形シート状負極板に用いる場合、レーザ光回折法により測定した粒度分布の平均粒径(50累積%値)として、3μm～25μm未満とする。その理由は、3μm以下では負極板表面に存在する0.5μm以下の微粒子が、負極板と接する微孔性セパレータの孔内に侵入して、電池内微小短絡を生じたり、粒体のかさが大となるために、塗着時の充填密度が低下するからである。また25μm以上とした場合は、負極剤ペーストとして集電体上に塗布するときに、表面に塗着ムラを生じたり、さらに50μm以上になれば、塗着性が低下したり、粗粒が脱落、あるいは負極板巻回時に集電体面上から剥離して浮きを生じ、内部短絡あるいは電池特性(特に放電またはサイクル特性)が低下する原因となり易いためである。炭素質メソフェーズ粒体は熱処理を経るにつれて、含まれる有機化合物が熱分解して放散されるので、若干収縮し、溶融ピッチ内に生成、成長させる場合の粒径はこの収縮率を見込んだものとする。その率は、黒鉛化処理後の粒径を1とすると、1000℃程度の炭素化工程で約1.05倍、溶融ピッチから分離したものは約1.16倍をめやすとする。また、塗着性及び電池特性から見た場合、好ましくは平均粒径を5μm～20μmとするのがよい。

【0022】本発明の黒鉛質粒体の物性値は、前記の黒鉛化熱処理までの条件を調整することによって得られるが、その値は、以下の通りである。

【0023】a) その黒鉛構造の、粉末法による広角X線回折装置を用いて測定した、格子面間隔(d002)は3.365Å～3.390Å、好ましくは3.370Å～3.385Åであり、C軸方向の結晶子の大きさ(Lc)は200～650Å、好ましくは220Å～400Åである。

【0024】b) アルゴンレーザ・ラマン分光における1580cm<sup>-1</sup>のピーク強度に対する1360cm<sup>-1</sup>のピーク強度の比すなわち1360cm<sup>-1</sup>/1580cm<sup>-1</sup>の値は、0.20～0.40未満の範囲である。

【0025】以上の物性値を有する適切な黒鉛質粒体を用いたとき、特性の優れた負極板を得ることができる。

【0026】前記のようにして得た黒鉛質粒体は、結着剤等を加え練合して、負極剤ペーストとした後、集電体上に塗着・乾燥して負極剤層を形成し、次いで負極剤層をプレス機などで加圧して空孔率が25%~40%の範囲となるよう次のように調整する。

【0027】まず、負極剤ペーストは、前記黒鉛質粒体100重量部に対して、フッ素系結着剤7重量部を加えてスクリュース攪拌式混合機に投入し、カルボキシメチルセルローズ水溶液(1~2%水溶液)を加えながら練合して、塗着に適した粘度のペーストにする。

【0028】次に前記負極剤ペースト(固型分50%)を、ロールコート、あるいはドクターナイフコートなどの塗着装置を用いて、厚さ約10~30 $\mu$ m程度の金属箔製の集電体のフープに連続的に所定厚さに塗着する。集電体材質は、銅、ニッケル、ステンレス鋼等が用い得るが、実施例では、厚さ15 $\mu$ m、幅350mmの銅箔フープコイル材を用いた。この集電体に片面塗着後、反転して裏面にも塗着して両面に負極剤層を設けるか、またはドクターブレード式塗着法で両面同時に塗着する。集電体の片面のみに負極剤層を設ける形式でもよいが、容

積エネルギー密度は低下する。このように負極剤層を塗着したものを、120℃の乾燥トンネルを通して乾燥する。

【0029】このようにして作製した塗着、乾燥後の負極板の断面を、図1(A)に示す。図1(A)において、3Aはその負極板、3aは銅箔の集電体、3b、3cは負極剤層であり、両面の厚さはできる限り等しくする。この状態での負極剤層の空孔率は50%前後であり、エネルギー密度及び極板の電気抵抗値も大きいので、両面を加圧して圧縮する必要がある。油圧平面プレスまたは $\phi$ 300~400mmの加圧ローラーを用いてプレスして、図1(B)に示すように負極剤層の厚さt1a、t2aをt1b、t2bに圧縮する。その圧縮度合は固型分を真比重換算により算出した空孔率(%)で調整する。空孔率は、容積エネルギー密度、電池特性について検討した結果、25%~40%の範囲に調整する必要がある。すなわち25%以下になると、電解液の吸液性が低下し、吸液バラツキが増大し反応性が低下するなどのために、電池性能のバラツキが大、あるいは低下が顕著になる。また、40%以上では、容積エネルギー密度が不十分となり、負極剤層3b-1、3c-1と集電体3aとの結着力が低く、剥離しやすく、電気抵抗値も大きくなるので採用できない、などの理由によるものである。

【0030】上記の方法で得た負極板3は、所定の寸法に切断し、一端に図1(B)に示すように、ニッケル板製の負極リード板3dを溶着して本発明の負極板とする。

#### 【0031】2. 電池

上記の製造法で得た本発明の負極板を用いて、負極板の

放電電圧特性、並びにAAサイズ電池を製作して、放電特性および充・放電サイクル特性について、従来の他の炭素材料を用いた場合のものと比較した結果を説明する。

【0032】本発明の実施例の負極板は、黒鉛化熱処理温度を2800℃(実施例1)、2500℃(実施例2)としたものを用いた。さらに、熱処理温度を下げて、2350℃(比較例1)、2000℃(比較例2)としたものを比較例とした。

【0033】本発明の電池構成について、以下に詳述する。正極板は炭酸リチウムと炭酸コバルトとをリチウムとコバルトが等原子比となるように配合して混合し、900℃で10時間焼成し、合成した $\text{LiCoO}_2$ を活物質として用いた。まずこの $\text{LiCoO}_2$ 粉末100重量部に、アセチレンブラック3重量部、グラファイト4重量部、フッ素樹脂系結着剤7重量部を混合し、カルボキシメチルセルローズ水溶液に懸濁させて、ペースト状にした。次いで、このペーストを厚さ20 $\mu$ mのアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して厚さ0.19mm、幅40mm、長さ250mmの薄形シート状の極板とした。合剤重量は5gであった。

【0034】負極板は本発明の方法により製作した、乾燥後の負極剤層両面の合計厚さが、平均0.22mmのものを、ロールプレスによって0.17mmに圧縮することによって、負極剤層の空孔率を35%としたものを用いた。極板の大きさは幅41mm、長さ260mm、厚さ平均0.185mmとした。負極剤層の重量は2.5gであった。

【0035】図2に本発明の実施例で用いた円筒形電池の縦断面を示した。前記の正極板1、負極板3にそれぞれ正極リード板1a(アルミニウム製)、負極リード板3d(ニッケル製)をそれぞれの集電体に溶着した後、厚さ25 $\mu$ m、幅45mm、長さ760mmのポリプロピレン製の微孔質セパレータ2を介して、渦巻状に巻回して極板群としたものを、ニッケルめっき銅板製の電池ケース4に、底部絶縁板5を介して収納し、上部絶縁板6を挿入した後、電池ケースの開口端に絶縁ガスケット8を支持する環状突出部4aを設け、次いで、絶縁ガスケット8を介して、弁膜7Cを備えた封口板7に正極リード板1aの先端を溶着し、後述の非水電解液を極板群に注入した後、封口板7を電池ケース上に塗着し、電池ケース上端4bを内方に折曲して密封して、直径14mm、高さ50mmの実施例1と実施例2の非水二次電池とした。非水電解液の溶媒はエチレンカーボネート(EC)をベースとして、これと混和性のある低沸点で高導電性の溶媒である、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルアセテート(MA)、エチルアセテート(EA)、ジメトキシエタン(DME)等を2成分または3成分系とすることにより、優れた充・放電特性を示す。エチレンカーボネートは、本発明の電池の負極の黒鉛質粒体とよ

く適合し、充電時等で分解等の副反応が無く、サイクル寿命にも好影響を与える。その中でもEC、DECを少なくとも含む2～3成分系のものが、さらに好ましい。

【0036】溶質は、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)等が用い得るが、好ましくはLiPF<sub>6</sub>であり、本実施例では、溶媒としてECとDECを等体積比とし、LiPF<sub>6</sub>を1モル/1溶解したものをを用いた。

【0037】次に、本発明の負極板の黒鉛質粒体と同じ炭素質メソフェーズ粒体を用い、本発明とは異なる黒鉛化熱処理温度で処理した前記の比較例1(2350℃)、比較例2(2000℃)の電池を本発明と同じ電池構成で、同一電解液を用いて組み立てた。

【0038】また、比較例として、非晶質状態のニードルコークス(1500℃処理)と、それを2800℃で黒鉛化したものを、それぞれ粉砕した後、本発明と同じ方法で負極板とした後、前記実施例1、実施例2と同じ方法でAAサイズの電池とした。前者を比較例3、後者を比較例4とする。

【0039】また、熔融ピッチ内に生成したメソフェー

ズ小球体を抽出溶解したものから紡糸したもので、繊維軸方向に配向したφ12μmの炭素繊維を粉砕して実施例1と同様に2800℃で熱処理をして負極板を作製し、同じ方法で電池を構成した。これを比較例5とする。

【0040】また、溶解ピッチから炭素繊維(φ10μm)としたものを、2400℃で熱処理をした後、負極板を作製し、電池を構成した。これを比較例6とする。

【0041】さらに、フリュードコークスと呼ばれる球状で等方性の粒体を2700℃～2800℃で熱処理をした、米国のSUPERIOR GRAPHITE社製の球状黒鉛(#9400シリーズ)を比較例として用いた。この球状黒鉛は平均粒径が100～150μmと大きく、そのままでは塗着困難であったので、ボールミルで15～25μmに粉砕して、同様に負極板を作製し、実施例1と同じ構成の電池を作製した。これを比較例7とする。

【0042】以上の9種類の負極板を用いてAA形の円筒電池を作製したものの、負極板炭素材の種類と物性値を(表1)に示す。

【0043】

【表1】



【書類名】 明細書  
【表1】

試料 No.	試験対象	炭素材の種類	熱処理温度 (℃)	物 性				備考
				格子面間隔 d (002) (Å)	C軸結晶子大きさ L <sub>c</sub> (Å)	ラマンスペクトル 1360 <sup>-1</sup> /1580 <sup>-1</sup>	平均粒径 (μm)	
1	実施例 1	炭素質メソフェーズ (異方性)	2800	3.37	250~260	0.26	6.5~8	
2	実施例 2	同 上	2500	3.39	200~215	0.38	7~8.5	
3	比較例 1	同 上	2350	3.40~3.41	160~170	0.45	7~9	
4	比較例 2	同 上	2000	3.42	140~150	0.80	7.5~9	
5	比較例 3	ニードルコークス (石油系)	1500	3.47	約 50	1.1	8~15	ガールミル 1h 粉碎
6	比較例 4	同 上	2800	3.39	190~220	0.3	6~13	同上
7	比較例 5	メソフェーズ紡糸 炭素繊維 (ミルド品)	2800	3.37	200~230	0.25	—	同上
8	比較例 6	ピッチ系炭素繊維 (ミルド品)	2400	3.42	120~150	0.6	—	同上
9	比較例 7	フリードコークス (球状) (xφ140μm)	2700~2800	3.39	175~185	0.19	—	同上

【0044】次に、前記各電池に用いた各負極板と同じものを、厚さ0.15mmの幅41mm、長さ250mmの金属リチウム箔を相手極として、前記電池と同じポリプロピレン製セパレータを介して巻回し、比較例3を除いて実施例1と同じ電解液中に浸漬して、リチウムに対して等電位になった時点を終点として100mAで充電した。次いで100mAで、リチウム対比1.0Vまで放電した。その放電特性を、負極剤層1g当たりのmAh値として、図3に示す。なお、比較例3のニードルコークス低温処理品は、非晶質に近いのが理由と思われる

が、溶媒をPC、DME混合品(体積1:1)の方が良好であったので、これを用いた。これは、電池についても同様であったので、この溶媒を用いて電池を作製した。

【0045】次に、前記9種類の電池を用いて、充電上限電圧を4.1Vに制御し、初期充電電流の上限を600mAとして、1.5時間充電した後、30分休止し、その後500mA定電流で、3Vを終止電圧として放電した。これを1サイクルとして、充・放電サイクルを繰り返した。20サイクル目の放電特性を図4に示した。

さらに充・放電を繰り返したときのサイクル特性を図5に示した。電池番号は、(表1)に示した試料No.と対応している。

【0046】これらの結果から、本発明の実施例1、実施例2の負極板を用いると、負極放電電位が卑の状態放電容量が大きく、電池とした場合も、同じく放電容量が大きく、長期サイクル試験では、容量低下率が小で、安定していることがわかる。試料No.6(比較例4)のニードルコークスの黒鉛化品、試料No.7(比較例5)のメソフェーズ紡糸炭素繊維(ミルド品をさらに粉碎したもの)の黒鉛化品を用いたものは、初期容量は大きい10が、充・放電により、リチウムイオンをインターカレート、デインターカレートする際に結晶構造が変化して劣化しやすいと思われるが、何れもサイクル劣化が大きく、実用性に乏しい。試料No.9(比較例7)のフリードコークスは、粒径が、製法上大きい(平均粒径100 $\mu$ m以上)が、負極板に用いるには粉碎する必要があり、粒子形状が多角形になったり、結晶構造にひずみを生じる等、前述の試料No.6、No.7等と同様に劣化しやすいものと思われる(フリードコークス参考：石川敏功他、新炭素工業、S55.10、近代編集社)。

【0047】このように、本発明の電池は放電時の電圧平坦性も良好で、放電容量も大きい、これは負極板に用いた黒鉛質粒体の前駆体である炭素質メソフェーズ粒体が、図6に示したモデル図のごとく、ピッチを熱処理した際に生ずる高分子化した芳香族化合物の平面分子が一定方向に配向してラメラを形成し、これが積層して球体内に閉じこまれている構造を有するためである。そして、この形態は高温処理を経ても変わらず安定しているので、リチウムのインターカレート、デインターカレート反応が、スムーズに安定して行われ、サイクルによる変化も少なくなると考えられる。これは、また、その熱処理温度によっても大きく影響され、2500℃~2900℃、好ましくは2700℃~2850℃がさらに良好な特性を与える。図7に、本発明の実施例1の黒鉛質粒体を用いた負極板Aと、同じ前駆体の炭素質メソフェーズ粒体を1200℃の炭素化熱処理品を用いた負極板Bを、充・放電した際の広角X線回折図を示したように、本発明の負極板Aは、インターカレート状態が明らかであり、放電状態と使用前の粒体とに差が無く、シャープな状態を示している。しかし、低温処理品の負極板Bは、充電・放電で差はなく、微細孔への吸着現象が大部分であるように見える。これは他の炭素材の1800℃以下の熱処理品でも同じ傾向が見られる。

【0048】なお、本発明を円筒形の渦巻状極板群に適用する場合、図4、図5の特性例で示したように、高率充・放電用途に適したのものとするには、正・負極板の厚さは、350 $\mu$ m未満、好ましくは300 $\mu$ m以下とするのがよい。それは、電流密度をおさえて反応性を安定化させること、群緊縛状態を均一にして、特性バラツキ

と微小短絡を低減させるためである。

【0049】本発明は、以上述べた円筒形電池と同様に、角形電池に適用しても同様の効果を得ることができる。図8にその一例を示す。正極板11、負極板13は、円筒形のものと同様の薄形シート状とした極板を用い、所定寸法に切断し、それぞれ、正極リード板11a、負極リード板13aを溶着してある。これらを、セパレータ12を介して各複数枚を交互に積重して極板群とし、底部側で負極リード板を交互に接続し、上部側で正極リード板を連絡端子板に集合接続し、連絡リードを介して、封口板17のリベット端子17dに溶着してある。15はニッケルめっき鋼板製の角形電池ケースであり、極板群を絶縁板16、群緊縛度の調整と負極とケース間の接続状態を良好にする、ニッケルめっき製圧接リードバネ板14を介して電池ケース内に収納し、前記電解液を注入して、図示18で示すようにレーザ溶接により密封している。ここで、極板積重枚数が少ない場合は、圧接リードバネ板14は省略可能である。

【0050】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の製造法で得られた負極板を用いて、リチウム含有金属酸化物を正極活物質とする正極板と組み合わせることにより、4V級の高電圧で、電池容量が大きく、放電電圧が安定で、高率充・放電サイクルにおけるサイクル特性に優れた非水二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の負極板の製造工程の一部を示す図

【図2】本発明の実施例の円筒形電池の縦断面図

【図3】本発明の負極板と比較負極板の放電電圧特性を示す図

【図4】本発明の電池と比較電池の放電特性を示す図

【図5】同電池のサイクル特性を示す図

【図6】本発明の炭素質メソフェーズ粒体の構造を示すモデル図

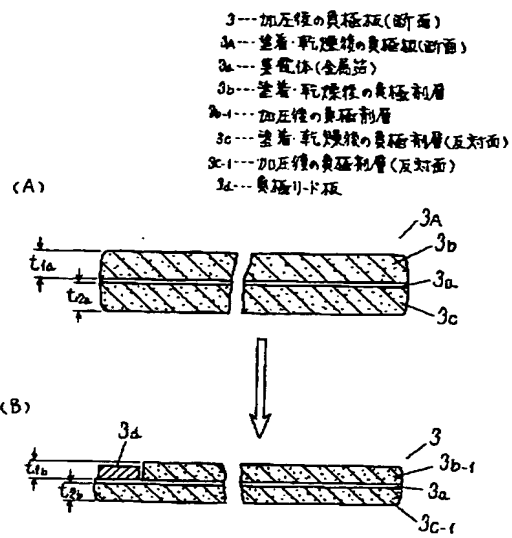
【図7】本発明および比較例の負極板の充電・放電状態のX線回折チャートを示す図

【図8】本発明の角形電池の縦断面図

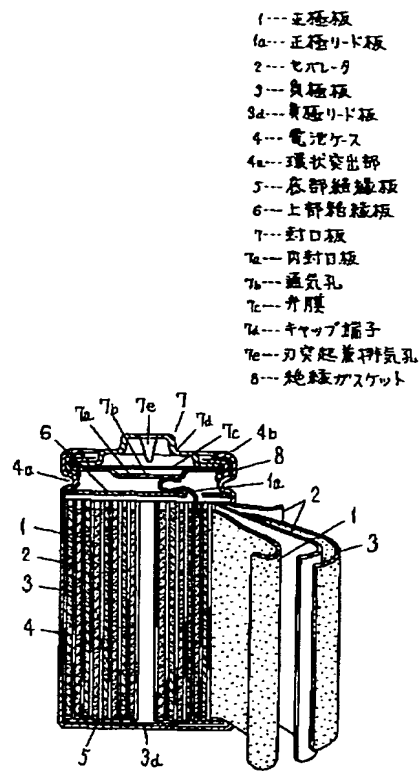
【符号の説明】

- 1, 11 正極板
- 2, 12 セパレータ
- 3, 13 負極板(加圧後)
- 3A 塗着乾燥後の負極板
- 3a 負極集電体
- 3b, 3c 塗着乾燥後の負極剤層
- 3b-1, 3c-1 加圧後の負極剤層
- 3d 負極リード板
- 4, 15 電池ケース
- 7, 17 封口板
- 8, 17c 絶縁ガスカート
- 18 レーザ溶接部

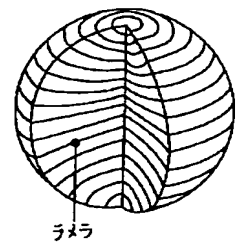
【図1】



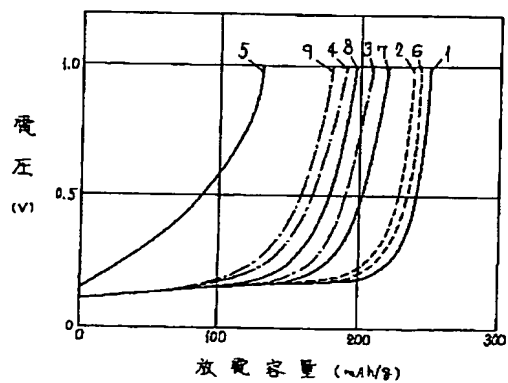
【図2】



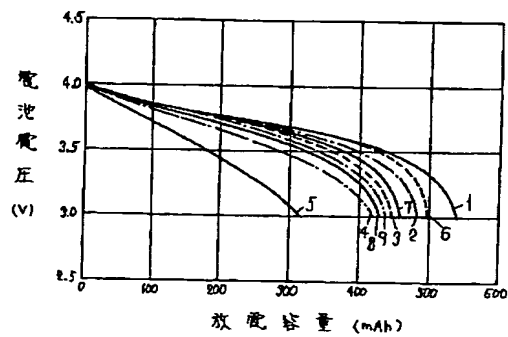
【図6】



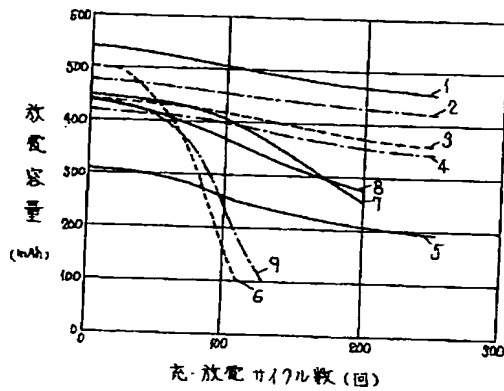
【図3】



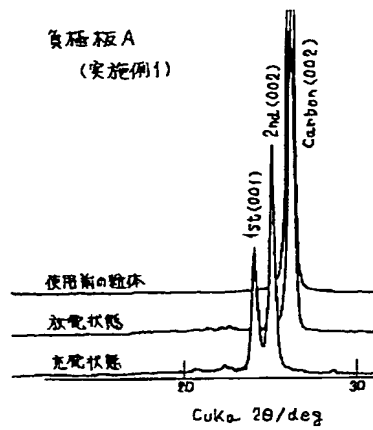
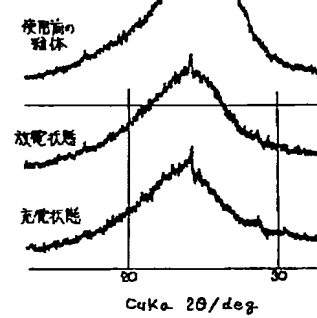
【図4】



【図5】

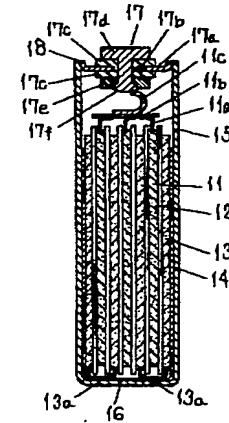


【図7】

負極板B  
(比較例)

【図8】

- |               |               |
|---------------|---------------|
| 11...正極板      | 16...絶縁板      |
| 11a...正極カード板  | 17...封口板      |
| 11b...連絡端子板   | 18...蓋板       |
| 11c...連絡リット   | 19...端子孔      |
| 12...セパレータ    | 20...絶縁ガスケット  |
| 13...負極板      | 21...リベット端子   |
| 13a...負極カード板  | 22...ワッシャー    |
| 14...圧接カードバネ板 | 23...リベットかしめ部 |
| 15...高容量シヤース  | 24...レーザ溶接部   |



フロントページの続き

(72)発明者 山浦 純一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**